Diss. ETH Nr. 5905 : ex B

1. TEIL

INFRAROT-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG ZUM KONFORMATIONSPROBLEM VON AETHYLENGLYCOL

2. TEIL

ANWENDUNGEN DER ISOMETRISCHEN GRUPPE AUF STEREOCHEMISCHE PROBLEME NICHTSTARRER MOLEKUELE

ETH-BIBLIOTHEK ZÜRICH

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften

der

EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZUERICH

vorgelegt von

HEINZ MARKUS FREI

Dipl. Naturwissenschafter ETH
geboren am 18. September 1946
von Luzern

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. Hs. H. Günthard, Referent
Prof. Dr. A. Bauder, Korreferent

1977

ZUSAMMENFASSUNG

Das Schwingungsspektrum von Aethylenglycol wurde mit Hilfe der Infrarot-Matrixspektroskopie untersucht. Die IR-Spektren der fünf isotopen Modifikationen Glycol-d_0, Glycol-$^{18}O_2$, Glycol-Od_1, Glycol-Od_2 und Glycol-d_4 in Ar und Xe-Matrizen wurden im Bereiche 4000-200 cm^{-1} aufgenommen. Da sich herausstellte, dass Glycol in beiden Matrizen unter IR-Einstrahlung unstabil ist, wurde die Kinetik der Banden studiert und dabei gefunden, dass das abnehmende Spektrum Konformeren mit einer internen H-Brücke zuzuordnen ist. Dieses Spektrum wurde im Rahmen der beiden nach quantenchemischer Rechnung stabilen CC-gauche Konformere r_{e1} und r_{e2} mit einer internen H-Brücke mit Hilfe einer Normalkoordinatenrechnung (NKA) analysiert. Trotz vielen stark aufgespaltenen Multipletts im abnehmenden Spektrum ergaben Experimente mit einer heizbaren Knudsenzelle keinen Hinweis auf die Anwesenheit zweier Isomere mit einer internen Wasserstoffbrücke, und die NKA bestätigte, dass in den Matrizen nur eines der beiden Konformere r_{e1} und r_{e2} vorliegt. Die rms-Abweichung und insbesondere der Vergleich der Normalkoordinaten mit den beobachteten Intensitäten liessen dabei auf die Anwesenheit des r_{e1} schliessen. Die Multipletts konnten durch leichte, vom Substitutionsplatz in der Matrix abhängige Deformationen erklärt werden. Experimente mit Glycol-Od_1 zeigten, dass bei flüssig Helium Temperatur in der Matrix eines der beiden Isomere gleicher elektronischer Energie stark überwiegt, und zwar dasjenige mit der nach NKA kleineren Schwingungsnullpunktsenergie. Diese Differenz rührt vom Unterschied der OH-stretch, bend und Torsionspotentialkonstanten der freien und der gebundenen OH-Gruppe her. Die Gleichgewichtseinstellung bedeutet, dass die Hydroxyl-Gruppen des Glycol in der Matrix ihre Konformation ändern können, womit die Abwesenheit des r_{e2} in der Matrix erklärt werden kann. Nach NKA ist der Effekt der nichtlinearen internen H-Brücke auf das Schwingungsspektrum im COH-bend und OH-Torsionsschwingungsgebiet weitaus stärker als im OH-stretch Gebiet, wobei die OH-Torsionsschwingungsfrequenz und Kraftkonstante von der H-Brücke am stärksten betroffen werden. Für die Zuordnung in der Region 1200-700 cm^{-1} und insbesondere für die Bestimmung der Gerüst-stretch Kraftkonstanten stellte die Verwendung von ^{18}O-Frequenz- und

Intensitätsshifts eine wesentliche Hilfe dar. Eine NKA für gauche 1,2-Difluoräthan-d_0 und d_4 ergab eine gute Uebereinstimmung der Kraftkonstanten mit jenen des Glycol. Aufgrund der quantenchemisch ermittelten r_e-Struktur r_{el} und den Ar-Matrixfrequenzen wurden die thermodynamischen Funktionen zwischen 200 und 1200 K in der Approximation des starren Rotator-harmonischen Oszillators berechnet.

Mit Hilfe der isometrischen Gruppe nichtstarrer Moleküle wurden Symmetriekriterien zur Lösung stereochemischer Probleme von Molekülen mit finiten internen Freiheitsgraden formuliert, wie dies mit der Deckgruppe der r_e-Struktur bei quasistarren Molekeln möglich ist. Diese Symmetriegruppe erlaubte erstmals die Formulierung eines notwendigen und hinreichenden Symmetriekriteriums für die Chiralität nichtstarrer Moleküle, welches eine Verallgemeinerung des Kelvin'schen Theorems für quasistarre Moleküle auf nichtstarre Moleküle darstellt. Anhand typischer, von Mislow vorgeschlagener nichtstarrer Verbindungen wurde gezeigt, dass das Versagen des Deckgruppenkriteriums bei nichtstarren Molekülen mit der Nichtexistenz von Fixpunkten isometrischer Transformationen zusammenhängt. Mit Hilfe der isometrischen Gruppe wurden zudem Symmetriekriterien für eine systematische Ableitung der topographischen Beziehungen der Kerne nichtstarrer Moleküle formuliert (homotop, enantiotop, diastereotop, konstitutop). Wie bei der Chiralität steht auch hier die übliche, im allgemeinen zu einer unvollständigen Klassifizierung der Kerne führende Methode in direktem Zusammenhang mit den Fixpunkten isometrischer Transformationen. Es wurde gezeigt, dass die Struktur der Darstellung der isometrischen Transformationen auf den Ortsvektoren die topographischen Beziehungen der Kerne widerspiegelt. Mit Hilfe der isometrischen Gruppe konnte im weiteren die Abzählung der isotopen Isomere gleicher elektronischer Energie auf eine Abzählung von Doppelnebenklassen isometrischer Transformationen zurückgeführt werden. Mit derselben Methode können Konformationsisomere abgezählt werden.

ABSTRACT

The measurement and analysis of infrared spectra of the five isotopic modifications $(CH_2OH)_2$, $(CH_2{}^{18}OH)_2$, $(CD_2OH)_2$, $(CH_2OD)_2$ and CH_2OHCH_2OD of ethylene glycol, isolated in Ar and Xe matrices, are described. The spectra are interpreted in terms of a CC-gauche conformer with one internal hydrogen bond. A valence force field is given, whose dependence on the conformations of the OH groups and on H-bonding is discussed. The effect of the internal H-bond is most pronounced in the COH bending and OH torsion region. From the analysis of the spectra of the species CH_2OHCH_2OD, internal rotation of the OH groups in an Ar-matrix may be deduced. Thermodynamic functions are given.

The isometric group of non-rigid molecules for the first time allows formulation of necessary and sufficient symmetry criteria for the solution of stereochemical problems of molecules with finite internal degrees of freedom in close analogy to the well-known symmetry criteria for quasi-rigid molecules which refer to the covering group of the r_e-structure. A generalization of Kelvin's theorem for the chirality of rigid molecules to non-rigid molecules is given. Typical examples, in particular such as investigated by Mislow, are discussed. Futhermore, it is shown that the isometric group concept allows derivation of the topic relationships of all nuclei of a non-rigid molecule. In addition, a new group theoretical method for counting isotopic isomers having the same electronic energy is introduced. It rests on counting of double cosets of isometric transformations and may be used for counting conformational isomers.